

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2002090994

Publication date: 2002-03-27

Inventor: SAITO TAKESHI; TAKAGI TORU; OTANI KAZUO

Applicant: SHOWA HIGHPOLYMER

Classification:

- international: *G03F7/027; C08G59/14; C08G59/42; G03F7/004; G03F7/032; H05K3/28; G03F7/027; C08G59/00; G03F7/004; G03F7/032; H05K3/28; (IPC1-7): G03F7/027; C08G59/14; C08G59/42; G03F7/004; G03F7/032; H05K3/28*

- European:

Application number: JP20000285512 20000920

Priority number(s): JP20000285512 20000920

Report a data error here

Abstract of JP2002090994

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition excellent in developability with a dilute aqueous alkali solution and giving a cured coating film excellent in flexibility, heat resistance, adhesion, water resistance, resistance to the heat of soldering, resistance to electroless gold plating, PCT (pressure cracker test) resistance, etc. **SOLUTION:** The photosensitive resin composition contains (A) a photosensitive resin obtained by reacting an epoxy resin (a) with a compound (b) having one alcoholic hydroxyl group and one functional group selected from among carboxyl and secondary amino groups in one molecule and an unsaturated monobasic acid (c) and reacting the resulting reaction product (I) with a saturated or unsaturated polybasic acid anhydride (d), (B1) a polymer of one or more radical polymerizable unsaturated compounds or a polymer obtained by further reacting the above polymer with the saturated or unsaturated polybasic acid anhydride (d), (C) an epoxy resin, (D) a photopolymerization initiator and (E) a polymerizable unsaturated compound or a solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-90994
(P2002-90994A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 2 H 0 2 j
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	4 J 0 3 6
59/42		59/42	5 E 3 1 4
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/032	5 0 1	7/032	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-285512(P2000-285512)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(71) 出願人 00018/068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 斉藤 健

群馬県伊勢崎市長沼町602-18

(72) 発明者 高木 徹

群馬県伊勢崎市長沼町602-18

(72) 発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673-8

(74) 代理人 10005/874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 希アルカリ水溶液中での現像性に優れ、且つ硬化後の塗膜は、可撓性、耐熱性、密着性、耐水性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性および耐PCT性（耐プレッシャークッカーテスト性）等に優れた感光性樹脂組成物提供すること。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂 (a) と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物 (b) と、不飽和一塩基酸 (c) との反応物 (I) に、さらに飽和または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる感光性樹脂、(B1) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体またはさらにその重合体に飽和または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる重合体、(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、および (E) 重合性不飽和化合物または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂 (a) と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物 (b) と、不飽和一塩基酸 (c) との反応物 (I) に、さらに飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる感光性樹脂、

(B1) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体またはさらにその重合体に飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる重合体、

(C) エポキシ樹脂、

(D) 光重合開始剤、および

(E) 重合性不飽和化合物および／または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) エポキシ樹脂 (a) と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物 (b) と、不飽和一塩基酸 (c) との反応物 (I) に、さらに飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる感光性樹脂、

(B2) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上のエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のエポキシ基に反応可能な不飽和一塩基酸および／またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物5～100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる重合体、

(C) エポキシ樹脂、

(D) 光重合開始剤、および

(E) 重合性不飽和化合物および／または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) エポキシ樹脂 (a) と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物 (b) と、不飽和一塩基酸 (c) との反応物 (I) に、さらに飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる感光性樹脂、

(B3) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上の不飽和一塩基酸および／またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のカルボキシル基および／またはアミノ基に反応可能なエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物5～100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる重合体、

(C) エポキシ樹脂、

(D) 光重合開始剤、および

(E) 重合性不飽和化合物および／または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) エポキシ樹脂 (a) と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物 (b) と、不飽和一塩基酸 (c) との反応物 (I) に、さらに飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる感光性樹脂、

(B4) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上の水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物および／またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中の水酸基および／またはアミノ基に反応可能なイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物5～100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる重合体、

(C) エポキシ樹脂、

(D) 光重合開始剤、および

(E) 重合性不飽和化合物および／または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 感光性樹脂において、エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基1当量に対して、化合物 (b) および不飽和一塩基酸 (c) を全体で0.8～1.2モル反応させ、且つ化合物 (b) を0.05～0.5モルとなる割合で反応させることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 (A) 感光性樹脂において、エポキシ樹脂 (a) 、化合物 (b) および不飽和一塩基酸 (c) を反応させ得られた反応物 (I) の水酸基1モルに対し、飽和および／または不飽和多塩基酸無水物 (d) を0.05～0.7モルとなる割合で反応させることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 (C) エポキシ樹脂が、組成物に対して1～50重量%配合される請求項1ないし6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】 (D) 光重合開始剤が、組成物に対して0.5～20重量%配合される請求項1ないし7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】 (E) 重合性不飽和化合物および／または溶剤が、組成物に対して5～80重量%配合される請求項1ないし8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくはプリント配線板のソルダーレジスト、高密度多層板層間絶縁膜、半導体パッケージ用ソルダーレジスト等の電子材料分野において、希アルカリ水溶液での現像性に優れ、且つ硬化後の塗膜は、可撓性、耐熱性、密着性、耐水性、半田耐熱性、無電解金メ

ッキ耐性および耐PCT性（耐プレッシャークッカーテスト性）等に優れた永久マスクレジストとして用い得る感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板製造における永久マスクレジストは、熱あるいは紫外線硬化型レジストインキをスクリーン印刷する方法で製造されてきたが、現在は生産性の面からアルカリ現像型の液状ソルダーフォトリソレジストへと移行している。例えば、特公平1-54390号公報には、光硬化性、熱硬化性、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性に優れ、アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物として、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に、飽和または不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる光硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤および、エポキシ化合物からなる弱アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物が提案され、現在主流となっている。

【0003】しかしながら、近年、電子機器の小型化、軽量化、高性能化に伴い、半導体パッケージの小型化、多ピン化が実用化され、量産化が進んでいる。例えば、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）等の半導体パッケージにおいて、高信頼性の点から特に耐PCT性が必要である。しかし、このような厳しい条件下において、従来の液状感光性レジストは数時間～数十時間程度しかもたないのが現状である。更に、半導体パッケージの実装方法は、全体を赤外線加熱し、半田をリフローして固定するので、特公平1-54390号公報のような従来のソルダーレジストと塗膜では熱衝撃で塗膜にクラックが発生したり、基盤から剥離してしまうという、いわゆる耐リフロー性の低下があり、その改善が求められている。これらの問題点を解決するには、T_gを大きく低下させずに塗膜の伸びを大きくする必要があり、そのためエポキシアクリレート骨格の検討やエポキシアクリレート合成時に導入する不飽和一塩基酸の一部を飽和一塩基酸等に置き換えて架橋密度を調整する方法が検討されてきたが、十分ではなく、最近ではゴム成分を導入するという提案がなされている。例えば、特開平8-134331号公報にはゴム変性エポキシアクリレート等に酸無水物付加させた反応物をベースポリマーとしたアルカリ現像可能な液状ソルダーレジストが開示されている。しかしながら、上記組成物で得られるソルダーレジスト膜は、可撓性の向上が見られるが、ポリブタジエン骨格を主鎖に含んでおり、内部オレフィン結合由来の空気酸化を受けやすく物性（可撓性、耐PCT性等）の長期信頼性に欠けること、分散ポリブタジエン粒子径がミクロンオーダーであることから、基材に対する密着性に欠けるという欠点を有していた。特開平9-40751号公報には、アクリルゴム分散・エポキシ樹脂と多塩基酸無水物変成したエポキシアクリレートとをベースポリマーとしたアルカリ現像

可能な液状ソルダーレジストが開示されている。上記の特開平8-134331号公報記載の技術と比較して、分散アクリルゴム粒子径がサブミクロンであり、基材に対する密着性や可撓性が向上している。しかし、アクリルゴム分散・エポキシ樹脂を合成する際、乳化工程で乳化剤が入り、レジストインキとして使用する際のエポキシ樹脂、光重合開始剤、希釈剤、フィラー等の配合練和工程で発泡が著しいという欠点を有していた。半導体パッケージ用ソルダーレジストにおいて、希アルカリ水溶液での現像に優れ、更に可撓性、耐熱性、耐PCT性等に優れた液状レジストインキ組成物は完成されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、プリント配線板のソルダーレジスト、高密度多層板層間絶縁膜、半導体パッケージ用ソルダーレジスト等の電子材料分野において、希アルカリ水溶液での現像性に優れ、且つ硬化後の塗膜は、可撓性、耐熱性、密着性、耐水性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性および耐PCT性（耐プレッシャークッカーテスト性）等に優れた感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、上述の従来の課題を解決することができた。すなわち本発明は、(A)エポキシ樹脂(a)と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物(b)と、不飽和一塩基酸(c)との反応物(I)に、さらに飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる感光性樹脂、(B1)1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体またはさらにその重合体に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合開始剤、および(E)重合性不飽和化合物および/または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、(A)エポキシ樹脂(a)と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物(b)と、不飽和一塩基酸(c)との反応物(I)に、さらに飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる感光性樹脂、(B2)1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上のエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のエポキシ基に反応可能な不飽和一塩基酸および/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物5～100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合開始剤、および(E)重合性不飽和化合物および/または溶剤を含んで

なる感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、(A) エポキシ樹脂(a)と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物(b)と、不飽和一塩基酸(c)との反応物(I)に、さらに飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる感光性樹脂、(B3) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上の不飽和一塩基酸および/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のカルボキシル基および/またはアミノ基に反応可能なエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物5~100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体、

(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、および

(E) 重合性不飽和化合物および/または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、(A) エポキシ樹脂(a)と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物(b)と、不飽和一塩基酸(c)との反応物(I)に、さらに飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる感光性樹脂、(B4) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上の水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物および/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中の水酸基および/またはアミノ基に反応可能なイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物5~100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体、(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、および(E) 重合性不飽和化合物および/または溶剤を含んでなる感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、(A) 感光性樹脂において、エポキシ樹脂(a)のエポキシ基1当量に対して、化合物(b)および不飽和一塩基酸(c)を全体で0.8~1.2モル反応させ、且つ化合物(b)を0.05~0.5モルとなる割合で反応させることを特徴とする前記の感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、(A) 感光性樹脂において、エポキシ樹脂

(a)、化合物(b)および不飽和一塩基酸(c)を反応させ得られた反応物(I)の水酸基1モルに対し、飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を0.05~0.7モルとなる割合で反応させることを特徴とする前記の感光性樹脂組成物を定虚位芋するものである。また本発明は、(C) エポキシ樹脂が、組成物に対して1~50重量%配合される前記の感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、(D) 光重合開始剤が、組成物に対して0.5~20重量%配合される前記の感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明

は、(E) 重合性不飽和化合物および/または溶剤が、組成物に対して5~80重量%配合される前記の感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明における感光性樹脂は、エポキシ樹脂(a)と、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物(b)と、不飽和一塩基酸(c)との反応物(I)に、さらに飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる。

【0007】エポキシ樹脂(a)の具体例としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール重付加型エポキシ樹脂あるいはそれらの組み合わせからなるエポキシ樹脂が挙げられる。また、前記ノボラック型エポキシ樹脂はハロゲン化されてもよい。なお、本発明の効果を損ねない範囲において、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール重付加型エポキシ樹脂の一部をビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の公知の多官能エポキシ樹脂等に置きかえることができる。

【0008】次に、1分子中にアルコール性水酸基1個とカルボキシル基および2級アミノ基から選ばれる1個の官能基を有する化合物(b)の具体例としては、例えば、グリコール酸、ピバリン酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、2-エチル-2-ヒドロキシ酪酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸等のアルコール性水酸基とカルボキシル基を有する化合物、N-ベンジルエタノールアミン等のアルコール性水酸基と2級アミノ基を有する化合物を挙げることができる。とくに好ましくは、グリコール酸等を挙げることができる。化合物(b)のアルコール性水酸基は1級の水酸基であり、エポキシ樹脂(a)のエポキシ基と化合物(b)のカルボキシル基または2級アミノ基または不飽和一塩基酸(c)のカルボン酸基が反応してできた2級の水酸基より、飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)の反応性が高いため、飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)が優先的に反応する。そのためこの(A)感光性樹脂は、特公平1-54390号公報に記載されたようなノボラック型エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸としてアクリル酸を反応させ、生成した2級の水酸基に飽和または不飽和多塩基酸無水物を反応して得られる感光性樹脂に比べ、硬化物の架橋点間距離が長くなることから、可撓性を高くすることができる。

【0009】次に、不飽和一塩基酸(c)は、1個のカルボキシル基と1個以上の重合性不飽和結合を有する一塩基酸であり、具体例としては、アクリル酸またはメタクリル酸を好適に使用することができる。とくに高い活

性エネルギー光硬化性を得るためには、アクリル酸が好ましい。その他、クロトン酸、桂皮酸、ソルビタン酸、アクリル酸ダイマー、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート、1個のヒドロキシ基と1個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートまたはメタクリレートと後述の多塩基酸無水物のうち二塩基酸との反応物であるカルボキシ基含有多官能アクリレートまたはメタクリレートが挙げられる。これら不飽和一塩基酸は、2種以上を併用してもよい。

【0010】エポキシ樹脂(a)と化合物(b)と不飽和一塩基酸(c)との反応において、エポキシ樹脂

(a)のエポキシ基1当量に対して、化合物(b)と不飽和一塩基酸(c)の合計量が0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モルとなる割合で反応させるのがよい。化合物(b)と不飽和一塩基酸(c)の合計量が0.8モルより少ない場合は、保存安定性が悪くなり、また合成時にゲル化などの問題があり、1.2モルより多い場合は、臭気が発生したり、耐熱性の低下の原因となる。また、化合物(b)の反応量はエポキシ樹脂(a)のエポキシ基1当量に対して、0.05~0.5モル、好ましくは0.1~0.35モルがよい。0.05モルよりも少ない場合は、化合物(b)を導入した効果が少なく、可撓性の向上はわずかであり、0.5モルより多い場合は、水酸基が過剰になる場合があり、耐水性が低下し耐PCT性に問題が生じる。

【0011】反応時には公知の溶剤を使用することができ、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類を挙げることができる。また、カルビトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの反応性単量体類を使用することも可能である。反応触媒としては公知のものが使用でき、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等を挙げることができる。該触媒の使用量は反応原料混合物に対して、好ましくは0.01~1重量%である。反応温度は好ましくは60~150℃である。また

反応時間は、好ましくは5~60時間である。このようにして、反応物(I)を得ることができる。

【0012】また、飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の2塩基酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の多塩基酸無水物が挙げられ、とくにテトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の使用が好ましい。

【0013】前記反応物(I)のアルコール性水酸基に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて(A)感光性樹脂が得られるが、この反応において、前記(d)成分は、反応物(I)の水酸基1モルに対し、(d)成分を0.05~0.7モルとなる割合で反応させるのがよい。反応物(I)と(d)成分の反応時間は150℃以下で、反応時間は1~10時間である。

【0014】本発明の組成物に含まれる(A)感光性樹脂の量は組成物中10~80重量%が好ましく、とくに15~60重量%が好ましい。

【0015】次に、本発明の感光性樹脂組成物における(B)成分について説明する。本発明における(B)成分は、次の4つの態様がある。

(B1) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体またはさらにその重合体に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体；

(B2) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上のエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のエポキシ基に反応可能な不飽和一塩基酸および/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物5~100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体；

(B3) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上の不飽和一塩基酸および/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のカルボキシ基および/またはアミノ基に反応可能なエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物5~100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体；および

(B4) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物および1種類以上の水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物および/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中の水酸基お

よび／またはアミノ基に反応可能なイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物5～100%を付加した重合体または更にその重合体に飽和および／または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体。上記(B2)～(B4)は、(B1)の1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物に加えて、官能基を有するラジカル重合性不飽和化合物を重合させて共重合物を得たものである。

【0016】前記(B1)～(B4)において、1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体を使用するラジカル重合性不飽和化合物としては、公知のものが使用でき特に制限されるものではない。その具体例としては、スチレン、スチレンの α -, o-, m-, p-アルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル誘導体、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-sec-ブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸アントラニニル、(メタ)アクリル酸ビベロニル、(メタ)アクリル酸サリチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸クレジル、(メタ)アクリル酸-1,1,1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-n-プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロイソプロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、(メタ)アクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジイソプロピル

アミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロイルニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニルなどのビニル化合物、シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドなどのモノマレイミド化合物、N-(メタ)アクリロイルフタルイミドなどが挙げられる。

【0017】前記(B2)および(B3)成分において、エポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等のが挙げられ、不飽和一塩基酸としては、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸であるアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、o, m, p-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の α 位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体などのモノカルボン酸などが挙げられ、アミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0018】前記(B4)成分において、水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、公知のものを使用することができ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート類が挙げられる。なお、不飽和一塩基酸およびアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、前記に例示したものが挙げられる。イソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、メタクリロイルイソシアネート(日本ペイント(株)製)、イソシアネートエチルメタクリレート(昭和電工(株)製)等が挙げられる(例えば特開平11-228688号公報、特開平11-228689号公報等に記載がある)。また、上記の各種ラジカル重合性不飽和化合物は、分子内にラジカル重合性不飽和基が1個のものが望ましい。

【0019】また、共重合体にラジカル重合性不飽和基を導入するには以下に示すような公知のものを使用することができる。共重合物のエポキシ基に反応させる不飽和一塩基酸およびアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。共重合物のカルボキシル基に反応させるエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記

の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。共重合物のアミノ基に反応させるエポキシを有するラジカル重合性不飽和化合物および共重合物のイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。共重合物の水酸基に反応させるイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。

【0020】共重合物を構成するための、官能基を有するラジカル重合性不飽和化合物の使用量は、共重合物を構成するモノマー組成の5モル%以上が望ましい。5モル%に満たないと硬化性が十分に発現できない。また、共重合物の夫々の官能基に導入するラジカル重合性不飽和基の量は、共重合物の夫々の官能基1モルに対して5モル%以上が望ましい。5モル%に満たないと硬化性が十分に発現できない。

【0021】本発明で使用する共重合物は、市販の重合体、共重合体も使用できるが、合成する場合は公知の溶液重合法が適用される。使用する溶剤はラジカル重合に不活性なものであれば特に限定されるものではなく、通常用いられている有機溶剤を使用することができる。なおここでいう有機溶剤の使用量は、下記(E)成分に含まれる。

【0022】共重合体にラジカル重合性不飽和基を導入するための反応は、公知の方法で行なうことができる。共重合反応終了後、夫々の反応触媒存在下、加温して付加反応を行なう。例えば、共重合物のエポキシ基に不飽和一塩基酸を付加する反応および共重合物のカルボキシル基にエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を付加する反応は、触媒存在下、80～130℃程度の温度で攪拌して付加反応を行なう。共重合体のエポキシ基にアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応、共重合体のアミノ基にエポキシを有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応および共重合体のアミノ基にイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応は60～130℃程度の温度で攪拌して付加反応を行なう。共重合体の水酸基にイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応は、触媒存在下、60～130℃程度の温度で攪拌して付加反応を行なう。

【0023】前記(B)成分の各種態様において、得られた重合体にさらに前記の飽和および/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させることができる。この反応において、前記(d)成分の使用量は、例えば共重合体(B)中の水酸基1モルに対し5～100モル%が好ましい。反応時間は150℃以下で、反応時間は1～10時間である。

【0024】本発明の組成物に含まれる(B)成分の量

は組成物中1～60重量%が好ましく、とくに5～40重量%が好ましい。

【0025】本発明に使用される(C)エポキシ樹脂は、例えば1分子中にエポキシ基を1個以上有するものであって、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール-クレゾールノボラック共縮合型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂あるいはそれらのハロゲン化エポキシ化合物、トリフェニロールメタン型エポキシ樹脂、アルキル置換トリフェニロールメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等の多官能フェノールにエピクロロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂、多官能ヒドロキシナフタレン類にエピクロロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂、エピクロロヒドリンと一級または二級アミンとの反応によって得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート等の複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これら(C)エポキシ樹脂は1種もしくは2種以上を併用してもよい。

【0026】(C)エポキシ樹脂の使用目的は、密着性、耐熱性、耐メッキ性等のソルダーレジストとしての諸特性を向上させるものである。

【0027】(C)エポキシ樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる(C)エポキシ樹脂の量は、組成物中の1～50重量%が好ましく、とくに好ましくは3～45重量%である。

【0028】(C)エポキシ樹脂を使用する場合には、密着性、耐薬品、耐熱性等の特性をより一層向上するためにエポキシ硬化剤を併用することが望ましい。このようなエポキシ樹脂硬化剤としては、イミダゾール類、アミン類、グアナミン類、ポリアミン類、トリアジン誘導体類、三級アミン類、ポリフェノール類、有機ホスフィン類、ホスホニウム塩類、4級アンモニウム塩類、光カチオン重合触媒等が挙げられ、具体的には、イミダゾール類では、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ビス(ヒドロキシメチル)イミダゾール、2-アルキルフォルミルイミダゾール等、グアナミン類では、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等、アミン類

では、ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアレンジアミド、尿素、尿素誘導体等、グアナミン類では、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等、ポリアミン類では、メラミン、多塩基ヒドラジド、またはこれらの有機酸塩および／またはエポキシアダクト、三フッ化ホウ素アミン錯体等、トリアジン誘導体類では、エチルアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等、三級アミン類では、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、*N*, *N*-ジメチルオクチルアミン、*N*-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、ヘキサ(*N*-メチル)メラミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、テトラメチルグアニジン等、ポリフェノール類では、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック等、有機ホスフィン類では、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等、ホスホニウム塩類では、トリ-*n*-ブチル(2, 5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロマイド等、4級アンモニウム塩類では、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の誘導体の他、前記飽和または不飽和多塩基酸無水物、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリニウムヘキサフルオロホスフェート、鉄アレーン錯体等の光カチオン重合触媒、スチレン-マレイン酸樹脂の反応等の公知慣用硬化剤類あるいは硬化促進剤類を単独または2種以上混合してもよい。エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、前記(C)エポキシ樹脂のエポキシ基に対しエポキシ樹脂硬化剤の活性水素量が0.5~1.2当量になる割合が好ましい。

【0029】(D)光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ベンゾフェノン類等が挙げられ、例えば、ベンゾイン類では、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等の誘導体、アセトフェノン類では、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等の誘導体、アントラキノン類では、2-メチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-セブチルアントラキノン等の誘導体、チオキサントン類では、チオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン等の誘導体、ベンゾフェノン類では、ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、*N*, *N*-ジメチルア-

ミノベンゾフェノン等の誘導体、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等があり、単独あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。さらに、(D)光重合開始剤は、三級アミン類の様な光増感剤を単独あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができ、三級アミン類として、具体的には、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエチルアミン、*N*, *N*-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、*N*, *N*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート等が挙げられる。

【0030】(D)光重合開始剤の使用割合は、本発明の組成物中、0.5~20重量%が好ましく、とくに好ましくは1~10重量%である。

【0031】本発明に使用する(E)重合性不飽和化合物および／または溶剤は、活性エネルギー光線に対する硬化性および／または感光性樹脂組成物をレジストインキとして使用する場合の塗工性を向上させる目的で使用するものである。重合性不飽和化合物としては、活性エネルギー光線硬化性のあるモノマー類が好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、*N*-ピロリドン、*N*-アクリロイルモルフォリン、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、メラミンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリジプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセリンジアクリレート、イソボロニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、およびこれらに対応する各種メタクリレートが挙げられる。これら重合性不飽和化合物の1種もしくは2種以上を併用してもよい。

【0032】一方溶剤としては、ケトン類、脂肪族または芳香族炭化水素類、カルビトール類、アセテート類、エーテル類、石油系溶剤、乳酸エステル類などが挙げられ、具体的には、ケトン類では、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等、脂肪族または芳香族炭化水素では、ベンゼン、トルエン、キシレン、オクタン、デカン等、カルビトール類では、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等、アセテート類では、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、セロソルブアセテート、

ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等、エーテル類では1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等、石油系溶剤では、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等、乳酸エステル類では、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンが挙げられる。これらの溶剤は1種もしくは2種以上を併用してもよい。

【0033】(E) 重合性不飽和化合物および／または溶剤は、単独または2種類以上の混合物として用いられる。そして、(E) 成分の使用量は、本発明の感光性樹脂組成物中、5〜80重量%が好ましい、とくに好ましくは10〜70重量%である。

【0034】この他、本発明の感光性樹脂組成物を液状レジストインキとして使用する場合には、さらに必要に応じて、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等の無機充填剤、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、酸化チタン、カーボンブラック等の着色顔料、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤の他、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ピロガノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、メーブチルカテコール、フェノチアジン等の重合防止剤を使用してもよい。その使用量は、本発明の感光性樹脂組成物中の0〜60重量%が好ましく、とくに好ましくは5〜40重量%である。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物は、配合成分を好ましくは、前記の割合で配合し、3本ロールミル等で均一に混合することにより得られる。また本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、次のようにして硬化し、硬化物を得る。即ち、プリント配線版に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコーター法、静電塗装法、カーテンコート法などの方法により10〜160 μ mの厚膜で本発明の組成物塗布し、塗膜を60〜110℃で乾燥させ、ネガフィルムを塗膜に直接に接触させ（または接触しない状態で塗膜の上に置く）、次いで紫外線照射し、未露光部分を希アルカリ水溶液（例えば、0.5〜2%炭酸ソーダ水溶液または苛性ソーダ水溶液等）で現像（溶解除去）した後、さらに諸物性の向上のために、紫外線の照射および／または加熱（例えば、100〜200℃で、0.5〜1.0時間）によって十分な硬化を行ない硬化塗膜を得る。

【0036】

【実施例】以下に実施例および比較例を示して、本発明を具体的に説明する。なお部および%とあるのは、とくに断りの無い限り、全て重量基準である。

合成例1（感光性樹脂（A1）の合成例）

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、エポトートYDCN-704、軟化点80℃、エポ

キシ当量210）210部、アクリル酸50.4部（0.7モル）、グリコール酸22.8部（0.3モル）、メチルハイドロキノン0.28部、カルビトールアセテート233.4部を仕込み、95℃に加熱し、上記混合物が均一に溶解したことを確認後、トリフェニルホスフィン1.4部を仕込み、100℃に加熱し、約30時間反応し、酸価0.5KOHmg/gの反応物（I）を得た。これに、テトラヒドロ無水フタル酸66.9部（0.44モル（合成される反応物（I）の水酸基1モルに対するテトラヒドロ無水フタル酸の割合が0.34モル）を仕込み、90℃に加熱し、約6時間反応し、固形分酸価が70KOHmg/g、固形分濃度60%の感光性樹脂（A1）を得た。

【0037】合成例2（重合体B1の合成例）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにキシレン89.7部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン52.0部（0.5モル）、n-ブチルメタクリレート28.4部（0.2モル）2-ヒドロキシエチルメタクリレート39.0部（0.3モル）からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.7部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、テトラヒドロ無水フタル酸15.2部（0.1モル）を仕込み反応させ、固形分酸価42mgKOH/g、固形分濃度60%の重合体（B1）を得た。

【0038】合成例3（重合体B2の合成例）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート111.7部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン62.4部（0.6モル）、グリシジルメタクリレート28.4部（0.2モル）、2-エチルヘキシルメタクリレート39.6部（0.2モル）からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.6部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、フラスコ内を空気に置換に替え、アクリル酸14.4部（0.2モル）にトリフェニルホスフィン0.7部、ハイドロキノン0.14部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させ、固形分酸価=0.6の反応物を得た。これに、テトラヒドロ無水フタル酸22.8部（0.15モル）を仕込み反応させ、固形分酸価50mgKOH/g、固形分濃度60%の重合体（B2）を得た。

【0039】合成例4（重合体B3の合成例）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート88.9部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン62.4部（0.6モル）、2-エチルヘキシルメタクリレート39.6部（0.2モル）、メタクリ

ル酸17.2部(0.2モル)からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.4部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、フラスコ内を空気置換に替え、グリシジルメタクリレート14.2部(0.1モル)にトリフェニルホスフィン0.7部、ハイドロキノン0.13部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させ、固形分酸価42mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体(B3)を得た。

【0040】合成例5(重合体B4の合成例)

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート98.2部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン52.0部(0.5モル)、n-ブチルメタクリレート25.6部(0.2モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート39.0部(0.3モル)からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.9部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、フラスコ内を空気置換に替え、イソシアネートエチルメタクリレート15.5部(0.1モル)に、ジブチル錫ラウレート0.26部、ハイドロキノン0.13部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させた。これに、テトラヒドロ無水フタル酸15.2部(0.1モル)を仕込み反応させ、固形分酸価38mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体(B-4)を得た。

【0041】合成例6(重合体B2'の合成例)

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート89.1部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン62.4部(0.6モル)、n-ブチルメタクリレート28.4部(0.2モル)、グリシジルメタクリレート28.4部(0.2モル)からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.6部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、フラスコ内を空気置換に替え、アクリル酸14.4部(0.2モル)にトリフェニルホスフィン

0.7部、ハイドロキノン0.13部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させ、固形分酸価=0.6mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体(B2')を得た。

【0042】比較合成例1(感光性樹脂(A2)の合成例)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔エポトートYDCN-704、東都化成(株)社製、エポキシ当量210、軟化点90℃〕210部、アクリル酸72部(1モル)、メチルハイドロキノン0.28部、カルビトールアセテート232.6部を仕込み、95℃に加熱し、上記混合物が均一に溶解したことを確認後、トリフェニルホスフィン1.4部を仕込み、100℃に加熱し、約30時間反応させ、酸価0.5mg KOH/gの反応物(II)を得た。これに、テトラヒドロ無水フタル酸66.9部(0.44モル)を仕込み、90℃に加熱し約6時間反応させ、固形分酸価70mg KOH/g、固形分濃度60%の感光性樹脂(A2)を得た。

【0043】実施例1～実施例5および比較例1～比較例2

前記の合成例および比較合成例より得られた感光性樹脂および重合体を用い、表1に示す配合比率に従って、3本ロールミルにて混練し感光性樹脂組成物を調製した。次いで上記感光性樹脂組成物を予め脱脂を行なったプリント回路基板に、乾燥膜厚で30から40μmになるようにスクリーン印刷法により塗布し、80℃で20分間予備乾燥後、室温まで冷却し乾燥塗膜を得た。この塗膜にレジストパターンを有するネガフィルムを密着させ、紫外線露光装置を用いて、350mJ/cm²露光し、ネガフィルムをはずした後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧2.0kgf/cm²で60秒間現像し、未露光部分を溶解除去した。その後、熱風乾燥機を用い、150℃で30分間加熱硬化を行い、下記に示す密着性、無電解金メッキ耐性、耐PCT性、可撓性試験を行う試験片を得た。得られた塗膜は、以下に示す試験方法に従って、各種物性評価を行った。これらの試験の評価結果を表2および表3に示す。

【0044】

【表1】

単位：重量部

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
感光性樹脂 A 1	85	85	85	85	85		
感光性樹脂 A 2						100	85
重合体 B 1	15						
重合体 B 2		15					15
重合体 B 3			15				
重合体 B 4				15			
重合体 B 2'					15		
TEPICS*1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
IGC907*2	6	6	6	6	6	6	6
DET-X-S*3	1	1	1	1	1	1	1
TMP-A*4	10	10	10	10	10	10	10
カルビトールアセテート	10	10	10	10	10	10	10
#300*5	2	2	2	2	2	2	2
粉末シリカ	20	20	20	20	20	20	20
硫酸バリウム	25	25	25	25	25	25	25
ジシアンジアミド	2	2	2	2	2	2	2
フタロシアニングリーン	1	1	1	1	1	1	1

*1：1, 3, 5-トリグリシジルイソシアメレート【日産化学(株)製】

*2：イルガキュア907、2-メチル-1-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルホリノプロパノン-1【チバ・ガイギー社製】

*3：カヤキュアDET-X-S、2, 4-ジエチルチオキサントン【日本化薬(株)製】

*4：ライトアクリレートTMP-A、トリメチロールプロパントリアクリレート【共栄社化学(株)製】

*5：アエロジル300、【日本アエロジル(株)製】

【0045】(現像性)予備乾燥時間を20分、40分、60分、80分、100分とした乾燥塗膜を、1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧2.0kgf/cm²で60秒間現像を行い、現像後の塗膜の有無を観察し、以下の基準で評価した。

○：現像時、完全にインキが除去され、現像できたもの。

×：現像時、少しでも現像できない部分があるもの。

【0046】(密着性)JIS D 0202の試験方法に従って硬化膜に基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。評価は、以下の基準で行った。

○：全く剥がれの無いもの。

△：クロスカット部が少し剥がれたもの。

×：塗膜に剥がれがあるもの。

【0047】(半田耐熱性)JIS C 6481の試験方法に従って、試験片を260℃の半田浴に10秒間、3回浸漬を行ない、取り出した後、外観の変化を観察した。評価は、以下の基準で行った。

○：外観変化なしのもの。

△：硬化膜の変色が認められたもの。

×：硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りありのもの。

【0048】(無電解金メッキ耐性)試験片の前処理として、30℃の酸性脱脂液に浸漬→浸漬水洗→ソフトエッチング処理→浸漬水洗→触媒を付与(30℃のニッケルメッキ触媒液に7分間浸漬)→浸漬水洗工程を行なった。次に無電解ニッケルメッキ工程として、試験片をニッケルメッキ液(85℃、PH=4.6)に20分間浸漬→1分間酸浸漬(室温で10vol%硫酸水溶液)→浸漬水洗を行ない、最後に無電解金メッキ工程として試験片を金メッキ液(95℃、PH=6、シアン化金カリウム3vol%水溶液)に10分間浸漬→浸漬水洗→60℃の温水で浸漬湯洗→十分に水洗後→水を良く切る→乾燥の工程で無電解金メッキを行ない、その試験片について外観の変化およびセロハンテープを用いたピーリング試験を行ない塗膜を観察した。評価は、以下の基準で行った。

○：外観変化もなく、レジストの剥離も全くないもの。

△：外観の変化はないが、レジストの剥離がわずかに見られるもの。

×：レジストの浮きやメッキ潜りが見られ、ピーリング試験でレジストの剥がれが大きいもの。

【0049】(耐PCT性試験)試験片を121℃、2atm、飽和蒸気雰囲気下で100時間放置後の塗膜の外観で判断した。評価は、以下の基準で行った。

○：塗膜にふくれ、剥れがないもの。

×：ふくれ、剥れのあるもの。

【0050】（可撓性試験）JIS K5400に準じてJIS B7729 A法に規定するエリクセン試験機を用いて、前記感光性樹脂組成物をボンデ銅板上に塗布→乾燥→露光→現像→加熱し、得られた試験片の裏面から剛球を押し出して、試験片を変形させた時に塗膜の割れおよび剥れを生じるまでの押し出し距離を測定した。評価は、以下の基準で行った。

◎：剛球を押し出した距離が、6mm以上で塗膜の割れ

および剥れが生じなかったもの。

○：剛球を押し出した距離が、4mm以上6mm未満で塗膜の割れおよび剥れが生じなかったもの。

△：剛球を押し出した距離が、2mm以上4mm未満で塗膜の割れおよび剥れが生じなかったもの。

×：剛球を押し出した距離が、2mm未満で塗膜の割れおよび剥れが生じたもの。

【0051】

【表2】

現像性

80℃乾燥時間（分）	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
20	○	○	○	○	○	○	○
40	○	○	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○	×	×
80	○	○	○	○	○	×	×
100	○	○	○	○	×	×	×

【0052】

【表3】

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
密着性	○	○	○	○	○	○	○
半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○	○	×	×
耐PCT性	○	○	○	○	○	×	×
可撓性	○	○	○	○	○	×	△

【0053】表2および表3の評価結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像性に優れ、その硬化物は密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性、耐PCT性、可撓性に優れていることは明らかである。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、プリント配線板のソルダーレジスト、高密度多層板層間絶縁膜、半導体パッケージ用ソルダーレジスト等の電子材料分野において、希アルカリ水溶液での現像性に優れ、且つ硬化後の塗膜

は、可撓性、耐熱性、密着性、耐水性、半田耐熱性、無
電解金メッキ耐性および耐PCT性（耐プレッシャーク

ッカーテスト性）等に優れた感光性樹脂組成物が提供さ
れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D

Fターム(参考) 2H025 AA10 AA14 AB15 AC01 AD01
BC31 BC74 BC85 BC86 BC87
CA00 CC03 CC17 FA17
4J036 AD08 AF06 AF08 CA21 CA22
CA23 CA26 CA28 CB10 DC05
DC10 DC12 DC19 DC25 DC26
DC31 DC41 DC45 DD07 EA01
EA02 EA04 EA06 EA09 FB01
FB07 GA04 HA02 JA09
5E314 AA25 AA27 AA32 AA41 AA47
GG10 GG11